

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-221022

(43)Date of publication of application : 09.08.2002

(51)Int.Cl.

F01N 3/02  
 B01D 39/14  
 B01D 53/94  
 B01J 23/42  
 B01J 23/44  
 B01J 23/58  
 B01J 37/02  
 F01N 3/10

(21)Application number : 2001-017449

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 25.01.2001

(72)Inventor : HIRATA HIROTO  
 TSUJI SHINJI  
 ISHIBASHI KAZUNOBU

## (54) DIESEL PARTICULATE FILTER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

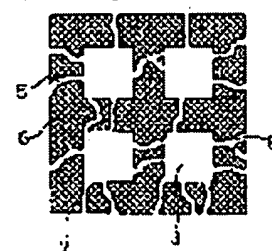
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a diesel particulate filter capable of burning particulates in a process that exhaust gas flows through a filtering material by significantly increasing particulate burning removal efficiency.

SOLUTION: This diesel particulate filter has a structure formed with porous ceramic filtering material, and catalyst component supported on inner surface of pores of the filtering material or on inner surface of through holes provided on the filtering material. Platinum or palladium or the like is used as the catalyst component, and the catalyst component is preferably supported on metal oxide layer formed on the inner surface of the pores or the through holes and alkali metal or alkaline earth metal is supported thereon. This kind of diesel particulate filter can be manufactured by making desired components supported on the inner surface of the pores or the through holes through supercritical liquid solution.

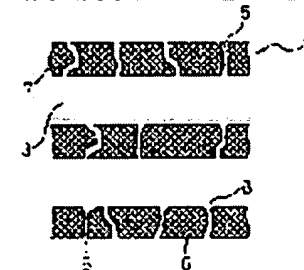
図 2

燃焼時の構造

(a)  
 燃焼時に多孔質セラミックスの断面図 (拡大図)



(b1)  
 燃焼時に多孔質セラミックスの断面図 (拡大図)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 31.01.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-221022  
(P2002-221022A)

(43)公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デフォルト <sup>*</sup> (参考)
F 0 1 N 3/02	3 2 1 3 0 1	F 0 1 N 3/02	3 2 1 A 3 G 0 9 0 3 0 1 B 3 G 0 9 1
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	B 4 D 0 1 9
33/94		B 0 1 J 23/42	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/42	Z A B	23/44	A 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-17449(P2001-17449)

(22)出願日 平成13年1月25日(2001.1.25)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 平田 裕人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 辻 慎二

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ディーゼルパティキュレートフィルタ及びその製造方法

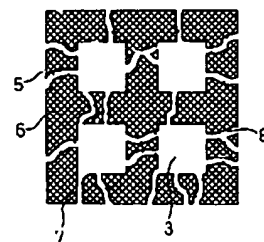
(57)【要約】

【課題】 パティキュレートの燃焼除去効率を著しく高め、排気ガスが濾過材を流通する過程でパティキュレートを燃焼させることができるディーゼルパティキュレートフィルタを提供する。

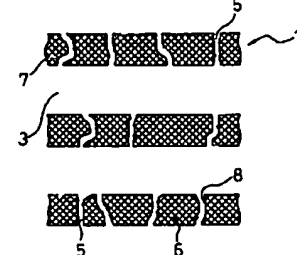
【解決手段】 多孔質のセラミック濾過材によって構造体を形成してなり、濾過材の細孔の内面に触媒成分が担持された、あるいは、濾過材に貫通孔が設けられ、貫通孔の内面に触媒成分が担持されたことを特徴とするディーゼルパティキュレートフィルタである。触媒成分には、白金、パラジウム等が使用され、好ましくは、触媒成分は、細孔又は貫通孔の内面に形成された金属酸化物層に担持され、アルカリ金属又はアルカリ土類金属がさらに担持される。このようなディーゼルパティキュレートフィルタは、超臨界流体の溶液を介して所望の成分を細孔又は貫通孔の内面に担持することによって製造することができる。

図2 濾過材の模式図

(a)  
セルに垂直な方向の断面模式図(拡大図)



(b)  
セルに平行な方向の断面模式図(拡大図)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質のセラミック濾過材によって構造体を形成してなり、前記濾過材の細孔の内面に触媒成分が担持されたことを特徴とするディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項2】 多孔質のセラミック濾過材によって構造体を形成してなり、前記濾過材に貫通孔が設けられ、前記貫通孔の内面に触媒成分が担持されたことを特徴とするディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項3】 前記貫通孔が1～100 $\mu$ mの直径を有する請求項2に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項4】 前記触媒成分が、白金、パラジウム、金、ロジウム、ルテニウム、及びイリジウムの少なくとも1種である請求項1に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項5】 前記触媒成分が、白金、パラジウム、金、ロジウム、ルテニウム、及びイリジウムの少なくとも1種である請求項2に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項6】 前記触媒成分が、前記細孔の内面に形成された金属酸化物層に担持された請求項1又は4に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項7】 前記触媒成分が、前記貫通孔の内面に形成された金属酸化物層に担持された請求項2、3又は5に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項8】 前記金属酸化物層に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の金属がさらに担持された請求項6に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項9】 前記金属酸化物層に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の金属がさらに担持された請求項7に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項10】 前記触媒成分を、超臨界流体を用いて前記細孔の内面に担持することを特徴とする請求項1又は4に記載のディーゼルパティキュレートフィルタの製造方法。

【請求項11】 前記触媒成分を、超臨界流体を用いて前記貫通孔の内面に担持することを特徴とする請求項2、3又は5に記載のディーゼルパティキュレートフィルタの製造方法。

【請求項12】 前記金属酸化物層を、超臨界流体を用いて前記細孔の内面に担持することを特徴とする請求項6又は8に記載のディーゼルパティキュレートフィルタの製造方法。

【請求項13】 前記金属酸化物層を、超臨界流体を用いて前記貫通孔の内面に担持することを特徴とする請求項7又は9に記載のディーゼルパティキュレートフィルタの製造方法。

【請求項14】 前記アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の金属を、超臨界流体を用いて前記金属酸化物層の上に担持することを特徴とする請求項8又は9に記載のディーゼルパティキュレートフィルタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスに含まれるパティキュレートを除去するためのフィルタ、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンから排出されるガスは、スス状の炭素質微粒子（パティキュレート）を含んでおり、このパティキュレートの排出量の低減は、環境問題における早期に解決すべき重要な課題の1つとされている。

【0003】このため、種々のパティキュレート低減の仕方が提案されており、中でも、多孔質のセラミック材料を濾過材として用い、パティキュレートの燃焼を促進させる触媒成分や助触媒成分を濾過材に担持する方式のディーゼルパティキュレートフィルタが鋭意検討されている。

【0004】こうしたディーゼルパティキュレートフィルタは、濾過材の表面でパティキュレートを捕集するが、濾過材の表面上のパティキュレート堆積量が増加すると、フィルタの目詰まりが生じ、フィルタを貫通して流れる排気ガスの圧力損失が高くなり、エンジンの負荷が増し、燃費低下の障害が生じる。したがって、触媒成分等の作用によるパティキュレートの迅速な燃焼が不可欠である。

【0005】かかるディーゼルパティキュレートフィルタの先行技術としては、例えば、特公平4-57367号公報に、多孔質セラミック構造体のパティキュレート捕集面に貴金属が担持されたフィルタ、特開平6-159037号公報に、貴金属とNO<sub>x</sub>吸蔵材が担持されたフィルタ、特開平10-47035号公報に、貴金属酸化物と貴金属が担持されたフィルタが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのディーゼルパティキュレートフィルタは、排気ガス上流側の濾過材の表面に触媒成分等が担持され、また、その担持方法は、貴金属化合物の水溶液等を含浸・乾燥等する方法であるため、触媒成分等は、濾過材の細孔の内面までは担持されず、触媒成分等が担持される濾過材の表面積は、濾過材の全表面積のうちの僅かな一部に過ぎない。このため、こうしたディーゼルパティキュレートフィルタでは、パティキュレートを燃焼させるために、パティキュレートを一旦濾過材の表面上に堆積させる必要があり、フィルタの表面上で目詰まりを生じさせる懸

れがあった。また、パティキュレートの燃焼除去効率を一層高める必要性があった。

【0007】一方、特開平11-128722号公報に、超臨界流体を利用して微細な細孔を有する多孔質体に金属化合物を含浸させる転写方法が、特開2000-15096号公報、特開2000-15112号公報、及び特開2000-17442号公報に、超臨界流体を利用した触媒の製造方法が記載されている。しかしながら、これらの公報には、フィルタに関する開示はされていない。

【0008】したがって、本発明は、パティキュレートの燃焼除去効率を著しく高め、とりわけ、排気ガスが汙過材を流通する過程でパティキュレートを燃焼させ、パティキュレートの汙過と同時にパティキュレートを燃焼除去することができるディーゼルパティキュレートフィルタを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、多孔質のセラミック汙過材によって構造体を形成してなり、前記汙過材の細孔の内面に触媒成分が担持されたことを特徴とするディーゼルパティキュレートフィルタによって達成される。即ち、本発明のディーゼルパティキュレートフィルタは、汙過材の表面のみならず、汙過材の細孔の内面にも触媒成分が担持されたフィルタである。

【0010】このように細孔の内面に触媒成分が担持されることにより、パティキュレートが接触する触媒成分の表面積が高くなり、したがって、パティキュレートの燃焼が促進され、パティキュレートの燃焼除去率を高めることが可能となる。

【0011】また、別な態様として、上記の目的は、多孔質のセラミック汙過材によって構造体を形成してなり、前記汙過材に貫通孔が設けられ、前記貫通孔の内面に触媒成分が担持されたことを特徴とするディーゼルパティキュレートフィルタによって達成される。即ち、この態様における本発明のディーゼルパティキュレートフィルタは、汙過材に、パティキュレートを含有する排気ガスが容易に流通することができる貫通孔が設けられ、その貫通孔の内面に触媒成分が担持されたフィルタである。

【0012】このように貫通孔の内面に触媒成分が担持されることにより、パティキュレートは、貫通孔の中を流れながら触媒成分に接触し、燃焼を促進されることができる。したがって、排気ガスの流路が確保された状態でパティキュレートを燃焼させることができ、フィルタの目詰まりを抑制しながら、パティキュレートの燃焼除去効率を高めることが可能となる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のディーゼルパティキュレートフィルタは、多孔質のセラミック汙過材によって構造体を形成してなり、汙過材の細孔の内面に触媒成分が

担持されて構成される。多孔質のセラミック汙過材としては、コーージェライト、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素のような耐熱性のあるセラミック材料であって、30～70%の気孔率、0.1～50 $\mu$ mの平均細孔径、50 $\mu$ m～1mmの厚さを有する材料が好適に使用可能である。本発明で指称する構造体とは、かかる多孔質の材料により形成された成形体であり、例えば、単位体積あたりに高い汙過面積を与えるハニカム形状等の構造体である。

【0014】本発明のディーゼルパティキュレートフィルタにおいて、パティキュレートの燃焼を促進する触媒成分が、汙過材の細孔の内面に担持される。この触媒成分としては、白金、パラジウム、金、ロジウム、ルテニウム、及びイリジウムのような貴金属が使用可能であり、これらの貴金属の少なくとも1種が、汙過材の細孔の内面に担持される。

【0015】これらの貴金属は、汙過材の細孔の内面に担持され、したがって、汙過材の厚みの中央部分や下流部分にも貴金属が存在し、好ましくは、汙過材に含まれる貴金属濃度は、汙過材の厚さの方向について実質的に同じ濃度で担持される。ここで、実質的に同じ濃度とは、汙過材を厚さ方向で3等分して3つの領域に分けたとき、各領域の平均濃度の比が0.7以上であることを言う。

【0016】また、好ましくは、貴金属は、汙過材の細孔の内面に担持されて、好ましくは、汙過材の厚さの方向について実質的に同じ被覆率である。ここで、実質的に同じ被覆率とは、汙過材を厚さ方向で3等分して3つの領域に分けたとき、各領域の平均被覆率の比が0.7以上であることを言う。

【0017】また、別な態様として、本発明のディーゼルパティキュレートフィルタは、多孔質のセラミック汙過材によって構造体を形成してなり、汙過材に貫通孔が設けられ、貫通孔の内面に上記と同様な貴金属の触媒成分が担持されて構成される。この態様においては、上記のようなコーージェライト等のセラミック汙過材に貫通孔が設けられたものから構造体を形成し、触媒成分は、貫通孔の内面に存在する。

【0018】ここで、「貫通孔」とは、汙過材の上流側の表面から下流側の表面まで延在し、構造壁を貫通する孔を意味する。好ましくは、この貫通孔は、汙過材の平均細孔径より大きい1 $\mu$ m～100 $\mu$ mの直径を有し、より好ましくは、5～50 $\mu$ mの直径を有する。なお、貫通孔の直径とは、貫通孔が延在する方向に直角な断面における孔の最大径と最小径の平均値を意味する。

【0019】この貫通孔は、直線的に延在する状態であることができ、また、1つの貫通孔あたりの内面の面積を高めるように、曲がりくねった蛇行状であってよい。また、この貫通孔は、上流側から下流側に、1つの貫通孔が複数の貫通孔に枝分かれしてもよく、又は複数の貫

通孔が1つの貫通孔にまともでもよい。また、貫通孔は、好ましくは、濾過材の濾過面積 $1\text{ cm}^2$ あたり数100～数10万個存在し、より好ましくは、1000～10万個存在する。

【0020】この態様のディーゼルパティキュレートフィルタにおいて、白金等の貴金属の触媒成分は、貫通孔の内面に担持され、好ましくは、貫通孔の内面に実質的に均等に担持される。したがって、好ましくは、貫通孔の中央部分や下流部分にも貴金属が存在し、上記と同様に、濾過材に含まれる貴金属濃度は、濾過材の厚さの方向について実質的に同じ濃度で担持される。また、好ましくは、貴金属は、濾過材の貫通孔の内面に担持されて、上記と同様に、濾過材の厚さの方向について実質的に同じ被覆率である。

【0021】好ましくは、濾過材の細孔の内面又は貫通孔の内面に、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、又はこれらの複合酸化物等からなる金属酸化物の層が形成され、その金属酸化物の層に上記の触媒成分が担持される。これにより、濾過材と触媒成分との反応が抑制され、また、触媒成分と排気ガスとの接触面積を高くすることができるためである。好ましくは、この金属酸化物層の厚さは、 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $1\sim 20\mu\text{m}$ の厚さである。

【0022】好ましくは、上記の金属酸化物の層に、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種の金属がさらに担持される。このような金属を添加することにより、パティキュレートの燃焼除去効率が高められるためであるが、この理由は、このような金属は、排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ と硝酸塩を形成し、その硝酸塩の酸化作用により、パティキュレートの燃焼が助長されるものと考えられる。

【0023】これらの触媒成分、金属酸化物、又はアルカリ金属等を濾過材に担持するには、超臨界流体を用いて行うのが適切である。通常の金属化合物の水溶液等を含浸する方法では、微細な細孔又は貫通孔の内面にまで金属化合物を搬送することは極めて困難であるが、超臨界流体を用いれば、その高い溶解性と拡散性によって、触媒成分等の前駆体を微細な細孔又は貫通孔の内面にまで搬送することができ、次いで焼成することにより、触媒成分等を担持することができるためである。

【0024】具体的には、二酸化炭素、エタン、トルエン、アンモニア、フロン13等から選択された物質を、それぞれ固有の臨界温度と臨界圧力を超えた条件にすることで超臨界流体にし、この超臨界流体に、白金等の貴金属、アルミナ等の金属酸化物の金属、又はアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアセチルアセトナート、アルコキシドのような化合物を溶解させ、その溶液を多孔質の濾過材に接触・含浸させる。次いで、その含浸された濾過材を、例えば、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ の大気

雰囲気中で加熱する焼成を行うことで、所望の成分を担持することができる。

【0025】このような所望の成分を溶解した超臨界流体の溶液を用いた方法により、細孔又は貫通孔の内面に触媒成分が、細孔又は貫通孔の内面に形成された金属酸化物層に触媒成分が、あるいは、細孔又は貫通孔の内面に形成された金属酸化物層に触媒成分とアルカリ金属等が担持された、さらに、細孔と貫通孔の双方の内面にこれらの成分が担持された、種々の態様のディーゼルパティキュレートフィルタを得ることができる。

【0026】ここで、超臨界流体に複数の化合物、例えば、白金アセチルアセトナートとアルミニウムアルコキシドと一緒に溶解させることで、アルミナの金属酸化物層と白金の触媒成分を同時に担持することも可能である。好ましくは、例えば、最初にアルミナの金属酸化物層を形成した後、貴金属とアルカリ金属を担持すれば、金属酸化物層の上層部分に貴金属とアルカリ金属が担持され、よりパティキュレート燃焼除去効率がより高いディーゼルパティキュレートフィルタを得ることができる。

【0027】図1は、濾過材(1)よりハニカム形状の構造体を形成した本発明のディーゼルパティキュレートフィルタ(2)を模式的に示す。このフィルタにおいては、ハニカムのセル(3)が排気ガスの流路となり、セルの一方の端部が交互に封止材(4)によって封鎖され、排気ガスは濾過材を貫いて流れる。図2は、濾過材(1)の構成の1つの態様を示す模式図であり、排気ガスは主として貫通孔(5)を流れ、一部は多孔質のハニカム構造壁(6)の細孔を流れる。貫通孔と細孔の内面には、金属酸化物層(7)が形成され、この金属酸化物層に白金等の触媒成分(8)とアルカリ金属等が担持されることができる。

【0028】排気ガス中のパティキュレートは、貫通孔と細孔を流れる過程で、触媒成分とアルカリ金属等の作用により燃焼されることができ、したがって、排気ガスの流路が確保された状態でパティキュレートを燃焼させることができ、フィルタの目詰まりを抑制しながら、パティキュレートの燃焼除去効率を高めることが可能となる。以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

#### 【0029】

##### 【実施例】実施例1

内容積約 $1000\text{ cc}$ の耐圧容器の中に、白金(II)アセチルアセトナート $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{Pt}$ を $3.5\text{ g}$ 入れ、さらにアセトンを $50\text{ g}$ 添加した。この耐圧容器内の上部のアセトンが接触しない位置に、ステンレス製メッシュで作成した開孔容器を設置し、この開孔容器の中に、図1に示したような各セルの一方の端部が封止された、濾過材に貫通孔が設けられていない直径 $30\text{ mm}\times$ 長さ $50\text{ mm}$ のコーゼライト製ハニカム基材(気孔率 $55\%$ 、セル密度 $400\text{ セル/平方インチ}$ 、平均細孔径 $4.5\mu\text{m}$ )を配置した。

【0030】次いで、耐圧容器に蓋をして、耐圧容器内に二酸化炭素を導入して加熱し、約30MPaで120℃の超臨界状態にし、この容器の内部を攪拌しながら超臨界状態を6時間維持した。次いで、耐圧容器から、Ptが担持されたハニカム基材を取り出し、200ml/分の流量で空気が流通する450℃の炉の中で2時間加熱して有機物成分を焼失させ、ハニカム基材にPtが担持された本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。得られたディーゼルバティキュレートフィルタに含まれるPt担持量を誘導結合プラズマ原子分光分析(ICP)によって測定した結果、2.9質量%であった。

#### 【0031】実施例2

実施例1で用いた貫通孔が設けられていないコーゼライト製ハニカム基材に代えて、1つのセルあたり約7万个の個数で直径約35μmの貫通孔が設けられた直径30mm×長さ50mmのコーゼライト製ハニカム基材(気孔率65%、セル密度400セル/平方インチ、平均細孔径4.5μm)を用いた以外は実施例1と同様に、超臨界流体を用いてPtを担持し、ハニカム基材にPtが2.9質量%の量で担持された本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0032】実施例3

白金(II)アセチルアセトナート( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>Ptの3.5gに代えてパラジウム(II)アセチルアセトナート( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>2</sub>Pdの4.5gを用いた以外は実施例2と同様に、超臨界流体を用いてPdを担持し、貫通孔が設けられたハニカム基材にPdが3.4質量%の量で担持された本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0033】実施例4

内容積約1000ccの耐圧容器の中に、アルミニウム(III)アセチルアセトナート( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>3</sub>Alを15.0g入れ、さらにアセトンを50g添加した。この耐圧容器内の上部のアセトンが接触しない位置に、ステンレス製メッシュで作成した開孔容器を設置し、この開孔容器の中に実施例2で用いたのと同じ貫通孔が設けられたハニカム基材を配置した。

【0034】次いで、耐圧容器に蓋をして、耐圧容器内に二酸化炭素を導入して加熱し、約30MPaで120℃の超臨界状態にし、この容器の内部を攪拌しながら超臨界状態を6時間維持した。次いで、耐圧容器から、Alがコートされたハニカム基材を取り出し、200ml/分の流量で空気が流通する700℃の炉の中で3時間加熱して有機物成分を焼失させ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コートされたハニカム基材を調製した。

【0035】次いで、上記の耐圧容器にパラジウム(II)アセチルアセトナートを4.5g入れ、さらにアセトンを50g添加した。この耐圧容器内の上部のアセトンが接触しない位置に、ステンレス製メッシュで作成した開

孔容器を設置し、この開孔容器の中に先に調製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コートハニカム基材を配置した。

【0036】次いで、耐圧容器に蓋をして、耐圧容器内に二酸化炭素を導入して加熱し、約30MPaで120℃の超臨界状態にし、この容器の内部を攪拌しながら超臨界状態を6時間維持した。次いで、耐圧容器から、Pdが担持ハニカム基材を取り出し、200ml/分の流量で空気が流通する450℃の炉の中で2時間加熱して有機物成分を焼失させた。これにより、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コートされたハニカム基材にPdが3.7質量%の量で担持された本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0037】実施例5

実施例4におけるアルミニウム(III)アセチルアセトナートの15.0gをセリウム(III)アセチルアセトナート・3水和物( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>3</sub>Ce・3H<sub>2</sub>Oの15.0gとジルコニウム(IV)アセチルアセトナート( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )<sub>4</sub>Zrの14.9gとの混合物(Ce:Zr=1:1のモル比)に代えた以外は実施例4と同様に、Ce-Zr複合酸化物でコートされたハニカム基材を調製し、次いで超臨界流体を用いてPdを担持して、Ce-Zr複合酸化物コートハニカム基材にPdが3.1質量%の量で担持された本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0038】実施例6

実施例4におけるアルミニウム(III)アセチルアセトナートの15.0gをチタンイソプロポキシドTi(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>の16.0gに、アセトンの50gをイソプロパノールの50gとした以外は実施例4と同様に、TiO<sub>2</sub>コートハニカム基材を調製し、次いで超臨界流体を用いてPdを担持して、Pdが3.3質量%の量で担持された本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0039】実施例7

内容積約1000ccの耐圧容器の中に、アルミニウム(III)アセチルアセトナートを30.0g入れ、さらにアセトンを100g添加した。この耐圧容器内の上部のアセトンが接触しない位置に、ステンレス製メッシュで作成した開孔容器を設置し、この開孔容器の中に実施例2で用いたのと同じ貫通孔が設けられたハニカム基材を配置した。

【0040】次いで、耐圧容器に蓋をして、耐圧容器内に二酸化炭素を導入して加熱し、約30MPaで120℃の超臨界状態にし、この容器の内部を攪拌しながら超臨界状態を6時間維持した。次いで、耐圧容器から、Alがコートされたハニカム基材を取り出し、200ml/分の流量で空気が流通する700℃の炉の中で3時間加熱して有機物成分を焼失させ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コートされたハニカム基材を調製した。

【0041】上記の耐圧容器の中に、バリウム(II)アセ

チルアセトナートを5.0g入れ、さらにアセトンを50g添加した。この耐圧容器内の上部のアセトンが接触しない位置に、ステンレス製メッシュで作成した開孔容器を設置し、この開孔容器の中に先に調製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ コートハニカム基材を配置した。

【0042】次いで、耐圧容器に蓋をして、耐圧容器内に二酸化炭素を導入して加熱し、約30MPaで120℃の超臨界状態にし、この容器の内部を攪拌しながら超臨界状態を6時間維持した。次いで、耐圧容器から、Baが担持されたハニカム基材を取り出し、200ml/分の流量で空気が流通する550℃の炉の中で2時間加熱して有機物成分を焼失させた。

【0043】上記の耐圧容器の中に、白金(II)アセチルアセトナートを9.0g入れ、さらにアセトンを50g添加した。この耐圧容器内の上部のアセトンが接触しない位置に、ステンレス製メッシュで作成した開孔容器を設置し、この開孔容器の中に、先に調製したBa担持 $\text{Al}_2\text{O}_3$ コートハニカム基材を配置した。

【0044】次いで、耐圧容器に蓋をして、耐圧容器内に二酸化炭素を導入して加熱し、約30MPaで120℃の超臨界状態にし、この容器の内部を攪拌しながら超臨界状態を6時間維持した。次いで、耐圧容器から、Baが担持されたハニカム基材を取り出し、200ml/分の流量で空気が流通する450℃の炉の中で2時間加熱して有機物成分を焼失させた。これにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ コートハニカム基材にPtが3.0質量%、Baが0.17モル/リットルの量で担持された本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0045】実施例8

実施例7と同様にし、但し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ コートハニカム基材を調製した後、超臨界流体を用いてBaを担持し、次いで超臨界流体を用いてPtを担持して本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0046】実施例9

実施例7と同様にし、但し、Baは、酢酸バリウムを用いて吸水担持により担持し、本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0047】実施例10

耐圧容器の中に、リチウムアセチルアセトナート( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ )Liを3.0g入れ、さらにアセトンを30g添加した。この耐圧容器内の上部のアセトンが接触しない位置に、ステンレス製メッシュで作成した開孔容器を設置し、この開孔容器の中に、実施例7と同様に調製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ コートハニカム基材を配置した。

【0048】次いで、耐圧容器に蓋をして、耐圧容器内に二酸化炭素を導入して加熱し、約30MPaで120℃の超臨界状態にし、この容器の内部を攪拌しながら超臨界状態を6時間維持した。次いで、耐圧容器から、Liが担持されたハニカム基材を取り出し、200ml/

分の流量で空気が流通する550℃の炉の中で2時間加熱して有機物成分を焼失させた。

【0049】次いで、このLi担持 $\text{Al}_2\text{O}_3$ コートハニカム基材に、実施例7と同様にして超臨界流体を用いてPtを担持し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ コートハニカム基材にPtが3.0質量%、Liが0.17モル/リットルの量で担持された本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0050】実施例11

実施例10と同様にし、但し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ コートハニカム基材を調製した後、超臨界流体を用いてPtを担持し、次いで超臨界流体を用いてLiを担持して本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0051】実施例12

実施例10と同様にし、但し、Liは、酢酸リチウムを用いて吸水担持により担持し、本発明のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0052】比較例1

実施例2で用いた1つのセルあたり約7万個の個数で直径約35 $\mu\text{m}$ の貫通孔が設けられた直径30mm×長さ50mmのコーゼライト製ハニカム基材(気孔率65%、セル密度400セル/平方インチ、平均細孔径4.5 $\mu\text{m}$ )そのものを比較用のディーゼルバティキュレートフィルタとした。

#### 【0053】比較例2

超臨界流体を使用してPtを担持することに代えて、ジニトロジアンミンPt水溶液を使用してPtを吸水担持し、120℃で3時間乾燥させた後、200ml/分の流量で空気が流通する450℃の炉の中で2時間加熱して有機物成分を焼失させた以外は実施例2と同様にし、ハニカム基材にPtが2.9質量%の量で担持された比較用のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0054】比較例3

ジニトロジアンミン白金水溶液に代えて硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を使用してPdを吸水担持した以外は比較例2と同様にし、ハニカム基材にPdが3.4質量%の量で担持された比較用のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0055】比較例4

実施例4と同様にして調製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ コートハニカム基材に、超臨界流体を使用せずに、硝酸パラジウム水溶液によってPdを3.7質量%の量で吸水担持した以外は実施例4と同様にし、比較用のディーゼルバティキュレートフィルタを得た。

#### 【0056】比較例5

実施例5と同様にして調製したCe-Zr複合酸化物コートハニカム基材に、超臨界流体を使用せずに、硝酸パラジウム水溶液によってPdを3.1質量%の量で吸水担持した以外は実施例5と同様にし、比較用のディー

ゼルパティキュレートフィルタを得た。

#### 【0057】比較例6

実施例6と同様にして調製したTiO<sub>2</sub>コートハニカム基材に、超臨界流体を使用せずに、硝酸パラジウム水溶液によってPdを3.3質量%の量で吸水担持した以外は実施例6と同様にして、比較用のディーゼルパティキュレートフィルタを得た。

#### 【0058】—性能評価—

上記の実施例1～12、及び比較例1～6の各々のディーゼルパティキュレートフィルタを実験室用反応炉内部に設置し、これらのディーゼルパティキュレートフィルタに下記の条件でディーゼルエンジン排気ガスを導いた。

ガス温度：約400℃

空間速度：約180000h<sup>-1</sup>

パティキュレート濃度：約8μg/排気ガス1リットル

ガス組成：250ppmNO<sub>x</sub> + 300ppmHC + 200ppmCO + 10%O<sub>2</sub> + 6.7%CO<sub>2</sub> + 10%H<sub>2</sub>O (残余：N<sub>2</sub>)

【0059】各フィルタによって排気ガスを上記の条件下で2時間通過した後、各フィルタの質量を測定し、フィルタに堆積したパティキュレートの質量を求めた。この結果を図3のグラフにまとめて示す。図3に示したパティキュレート堆積量の相対値は、触媒成分を担持していない比較例1のフィルタにおける堆積量を基準の1として、各フィルタにおける堆積量を比較したものである。この値が低いことは、フィルタ上でパティキュレートが燃焼除去された割合が高いことを示す。

【0060】図3に示した結果より、触媒成分を超臨界流体によって担持した実施例1～12と、吸水担持法によって担持した比較例1～6とは、パティキュレートの堆積量に顕著な差異が見られる。また、実施例1～12の中では、とりわけ、貫通孔が設けられたハニカム基材にいずれも超臨界流体を用いてPt、アルミナ、Baを担持したフィルタ（実施例7と実施例8）、超臨界流体

を用いてPdとCe-Zr複合酸化物を担持したフィルタ（実施例5）が低いパティキュレート堆積量を示している。

#### 【0061】—形態観察—

実施例1のフィルタと比較例2のフィルタを壊し、破断面を透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型分光分析によって分析した結果、実施例1のフィルタでは、ハニカム構造壁の細孔内面に均等な濃度でPtが存在することが観察されたのに対し、比較例1のフィルタでは、ハニカム構造壁の表面にのみPtが存在し、細孔内面にはPtは存在していないことが観察された。また、同様にして実施例7のフィルタを分析した結果、ハニカム構造壁の細孔と貫通孔の内面にアルミナ層が形成され、その層にPtとBaが実質的に均等な濃度で存在していることが観察された。

#### 【0062】

【発明の効果】パティキュレートの燃焼除去効率が著しく高められたディーゼルパティキュレートフィルタを提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のディーゼルパティキュレートフィルタの1つの態様を例示する模式図である。

【図2】図1のディーゼルパティキュレートフィルタを形成する通過材の構造を例示する模式図である。

【図3】各種触媒におけるパティキュレート堆積量を比較したグラフである。

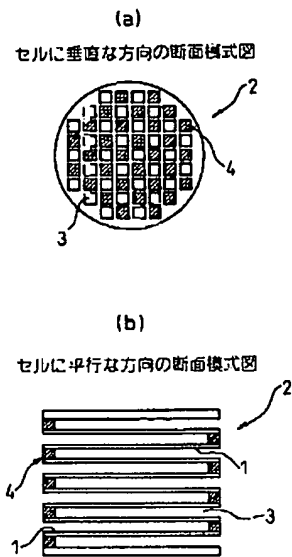
#### 【符号の説明】

- 1…通過材
- 2…ディーゼルパティキュレートフィルタ
- 3…ハニカム基材のセル
- 4…封止材
- 5…貫通孔
- 6…ハニカム構造壁
- 7…金属酸化物層
- 8…触媒成分



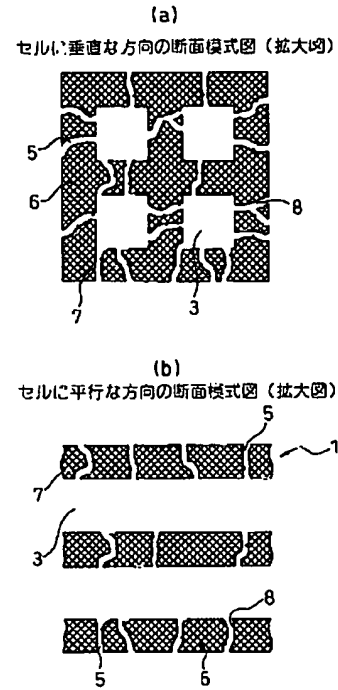
【図1】

図1 ティーセルパティキュレートフィルターの模式図



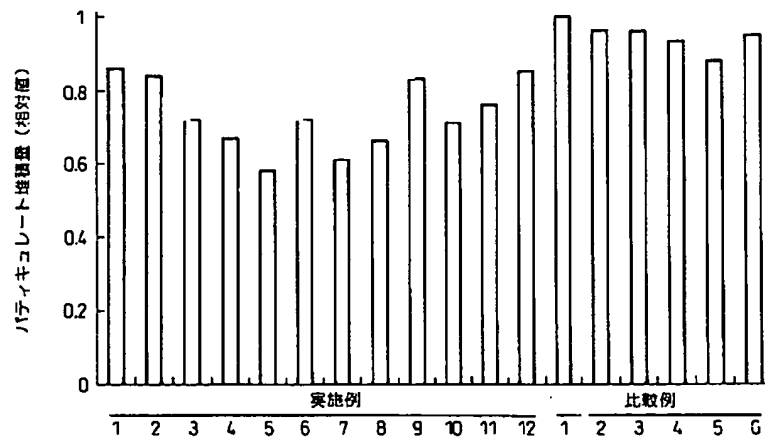
【図2】

図2 透過材の模式図



【図3】

ティーセルパティキュレートフィルターの性能比較



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 01 J 23/44  
23/58

識別記号

F I  
B 01 J 23/58  
37/02

(参考)

A  
3 0 1 P

!(9) 002-221022 (P2002-221022A)

37/02 301  
F01N 3/10

F01N 3/10 A  
B01D 53/36 103C

(72)発明者 石橋 一伸  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動  
車株式会社内

Fターム(参考) 3G090 AA03 BA01  
3G091 AA18 AB02 AB13 BA13 BA39  
CA27 FB10 GA06 GA14 GB02Z  
GB03Z GB04Z GB05Z GB06Z  
GB07Z HA14  
4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 CA01  
CB04  
4D048 AA14 AB01 BA02Y BA03X  
BA07X BA08X BA10X BA14X  
BA15X BA19X BA30X BA31X  
BA32Y BA33Y BA34Y BA42X  
BB02 CD05  
4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B  
BA04B BA05A BA13A BA13B  
BB01A BB06B BC01A BC04B  
BC08A BC13B BC33A BC43B  
BC51B BC70A BC71A BC72A  
BC72B BC74A BC75A BC75B  
BD04A BD05A CA03 CA07  
CA18 EB01 EB07 EB12Y  
EB17X EB17Y EC17Y EC27  
FA02 FA03